



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07062205 A**(43) Date of publication of application: **07 . 03 . 95**

(51) Int. Cl

**C08L 63/00  
C08G 59/62  
C08G 65/32  
C08L 71/02**(21) Application number: **05235667**(22) Date of filing: **27 . 08 . 93**(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**(72) Inventor: **YAMAMOTO HIROTSUGU  
HIGUCHI TOSHIHIKO  
DOI TAKAO**(54) **CURING COMPOSITION**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a low-viscosity curing composition, excellent in operating efficiency and useful as an elastic adhesive excellent in adhesion to substrates and water resistance.

**CONSTITUTION:** This composition is obtained by adding

an additive of an epoxy compound or others to a mixture a polymer prepared by introducing hydrolyzable silicon group into 82% terminals of a polyoxypropylentriol having 20000 average molecular weight with a polymer obtained by introducing the hydrolyzable silicon group into 60% terminals of a polyoxypropylenpentaol having 20000 average molecular weight.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-62205

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N J Y			
C 0 8 G 59/62	N J H			
65/32	N Q J			
C 0 8 L 71/02	L Q E			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-235667

(22) 出願日 平成5年(1993)8月27日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 山本 博嗣

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 樋口 俊彦

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 硬化性の組成物

(57) 【要約】

【構成】 平均分子量20000のポリオキシプロピレントリオール末端の82%に加水分解性珪素基を導入した重合体と平均分子量20000のポリオキシプロピレンペンタオール末端の60%に加水分解性珪素基を導入した重合体とからなる混合物にエポキシ化合物その他添加剤を加え、組成物を得た。

【効果】 低粘度で作業性に優れ、かつ基材との密着性および耐水性に優れた弾性接着剤用として有用な硬化性組成物が得られる。

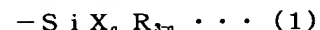
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有するポリエーテル重合体とエポキシ樹脂からなる組成物において、該ポリエーテル重合体の一部または全部が、4官能以上のポリオキシプロピレンポリオール of 末端水酸基の少なくとも一部を加水分解性珪素基で置換したポリエーテル重合体（A）であることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】ポリエーテル重合体（A）の平均分子量が500～25000で、かつ末端水酸基の25%以上が加水分解性珪素基に置換されていることを特徴とする請求項1の硬化性組成物。

【請求項3】ポリエーテル重合体（A）の全ポリエーテル重合体における割合が5wt%～100wt%であることを特徴とする請求項1の室温硬化性組成物。

【請求項4】分子中に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有するポリエーテル重合体中の加水分解性珪素基が下記一般式（1）で示される請求項1の硬化性組成物。



（式中Rは1価の有機基。Xは加水分解性珪素基。qは1、2または3。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は湿分存在下で硬化する硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】加水分解によりシロキサン結合を形成し、高分子量化あるいは架橋しうる加水分解性シリル基を有するポリエーテルとしては従来いくつかの例が知られている（たとえば、特開平3-47820号公報、特開平3-72027号公報、特開平3-79627号公報、特公昭46-30711号公報、特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報）。

【0003】これらのポリエーテル化合物は、湿分等によって室温で硬化し弾性体を与えるため、単独で弾性シーラントや弾性接着剤等に用いられているが、通常、硬化物の強度が弱く、用途が制限されている。

【0004】一方、エポキシ樹脂は、接着剤、塗料、積層板等の広範な用途に用いられているが、一般に硬化物が脆く、たとえば接着剤として用いた場合、剥離強度が意外に小さいという欠点を有する。

【0005】そこで、両者の欠点を改善するため、反応性珪素を有するポリエーテルとエポキシ樹脂を混合してなる樹脂組成物が提案されている（たとえば、特開昭61-247723号公報、特開昭61-268720号公報）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしこの組成物は、硬化前の粘度が高く、また均一に硬化させることが困難なため、実用面で使用が制限されていた。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、分子内に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有するポリエーテル重合体を含有する組成物において、該ポリエーテル重合体の一部または全部が4官能以上のポリオキシプロピレンポリオール of 末端水酸基を加水分解性珪素基で置換した重合体である場合、硬化前の粘度が低く、取扱が容易であり、かつ硬化速度が速く、硬化が均一に進行しやすく、さらには硬化後の硬化物は特に優れた耐熱性、耐水性、耐候性を有することを見だし本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明は、分子中に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有するポリエーテル重合体とエポキシ樹脂からなる組成物において、該ポリエーテル重合体の一部または全部が、4官能以上のポリオキシプロピレンポリオール of 末端水酸基の少なくとも一部を加水分解性珪素基で置換したポリエーテル重合体（A）であることを特徴とする硬化性組成物である。

【0009】用いられるポリエーテル重合体（A）の平均分子量は500～25000であることが好ましく、6000～20000であることが特に好ましい。ポリエーテル重合体（A）の平均分子量が25000より大きいと粘度の改善効果が不十分である。

【0010】ポリエーテル重合体（A）は4官能以上のポリオキシプロピレンポリオール of 末端水酸基のうち少なくとも25%を加水分解性珪素基によって置換したものである。特に末端水酸基の30%から80%が加水分解性基によって置換されていることが好ましい。加水分解性シリル基の置換率が25%未満では、硬化体の強度物性、耐久性が低下するばかりでなく、速硬化性や、硬化の均一性が失われるため好ましくない。また、加水分解性珪素基によって置換されない水酸基は他の有機基で置換されていてもよい。

【0011】ポリエーテル重合体（A）の全ポリエーテル重合体における割合は必要とされる硬化前の粘度、硬化後の硬化体の物性によって異なるが、通常5～100wt%、好ましくは30～100wt%、特に好ましくは、50～100wt%である。ポリエーテル重合体（A）の全ポリエーテル重合体における割合が5wt%より少ないと粘度や物性の改善効果が乏しくなる傾向がある。

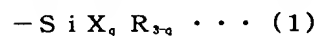
【0012】ポリエーテル重合体（A）は、アルカリ触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリンなどの触媒の存在下、4つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にプロピレンオキシドをを反応させて製造するポリオキシプロピレンポリオール of 末端水酸基に公知の方法で加水分解性珪素基を導入することにより合成することができる。

【0013】ポリエーテル重合体（A）以外のポリエーテル重合体は、アルカリ金属触媒、酸触媒、複合金属シ

アン化物錯体触媒、金属ポルフィリンなど触媒の存在下少なくとも1つの水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のポリエーテル化合物に公知の方法で加水分解性珪素基を導入したものが好ましい。

【0014】これらのポリエーテル化合物としては、具体的にはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキシレン化合物、ポリオキシテトラメチレン化合物および／またはこれらの共重合体があげられるが、硬化体の物性からはポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリテトラメチレン／ポリオキシプロピレンオキシドブロック共重合体が好ましく、特に分子量4000から20000で官能基数2か3のものが特に好ましい。

【0015】分子内に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有するポリエーテル重合体中の加水分解性珪素基は下記一般式(1)で示される。



(式中Rは1価の有機基。Xは加水分解性珪素基。qは1、2または3。)

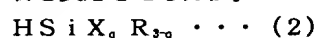
【0016】式中Rは1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、プロペニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0017】Xは加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基、ハイドライド基などがある。

【0018】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロペニルオキシ基等が例示できる。qは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0019】一般式(1)で示されるシリル基のポリエーテル化合物への導入の方法は特には限定されないが、たとえば以下の方法で導入することができる。

【0020】(イ)水酸基を有するポリオキシプロピレン等のポリエーテル化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式(2)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

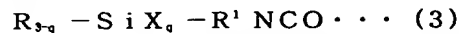


(式中R、X、qは前記に同じ。)

【0021】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリエーテル化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などによ

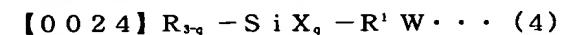
り結合させる方法があげられる。

【0022】(ロ)官能基を有するポリエーテル化合物の末端に一般式(3)で表される化合物を反応させる方法。



(式中R、X、qは前記に同じ。R<sup>1</sup>は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0023】(ハ)官能基を有するポリエーテル化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(4)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。



(式中R、R<sup>1</sup>、X、qは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

【0025】(ニ)官能基を有するポリエーテル化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(4)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0026】本発明の組成物に添加しうるエポキシ樹脂としては、一般のエポキシ樹脂があげられる。エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロロヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジグリシジルp-オキシ安息香酸、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N、N-ジグリシジルアニリン、N、N-ジグリシジルーo-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化合物、等の一般に使用されているエポキシ樹脂やエポキシ基を含有するビニル系重合体等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0027】これらのエポキシ樹脂のうちでは、エポキシ基を分子内に少なくとも2個含有するものが、硬化の際に反応性が高く、また硬化物が3次元的網目を形成しやすい等の点から好ましく、また、さらに好ましいものとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フタル酸エステル系ジグリシジルエステル類、ノボラック型エポキシ樹脂類、分子内に少なくとも2個エポキシ基を含有

するビニル系重合体があげられる。

【0028】本発明のポリエーテル重合体とエポキシ樹脂の割合は重量比で100/1~1/100の範囲で要求物性に応じて決められるが、加水分解性珪素基を含むポリエーテル重合体の強度物性を改善しようとする場合には100/5から50/100の割合が特に好ましい。

【0029】本発明においては加水分解性珪素基を有するポリエーテル重合体の硬化触媒や、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を使用することができるのは当然である。そのような硬化触媒としては下記の化合物があげられる。

【0030】アルキルチタン酸塩、リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物、エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン等の脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン類、ピペリジン、ピペラジン等の脂環式アミン類、メタフェニレンジアミン等の芳香族アミン類、エタノールアミン類、トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン等のアミン化合物。

【0031】

【化1】  $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23}-$

$n)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHC$  \*

$(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}-iso)$

$(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}-iso)$

【0034】等のメルカプチド型有機錫化合物。 $(n-C_4H_9)_2Sn=S$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn=S$ 等のスルフィド型有機錫化合物。 $(n-C_4H_9)_2SnO$ 、 $(n-C_8H_{17})_2SnO$ 等の有機錫オキシドおよびそれら有機錫オキシドとエチルシリケート、エチルシリケート40、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物。ジブチル錫ジアセチルアセトナート等の錫のキレート錯体等の有機錫化合物等。

【0035】エポキシ樹脂の硬化剤あるいは硬化触媒としては一般に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤があげられる。具体的には、たとえば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、等のアミン類、3級アミン塩類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水コハク

\*  $OO-C_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOO-CH_3)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23}-n)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOO-C_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOO-C_8H_{17}-iso)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCO-C_8H_{17}-n)_2$ 、

【0032】等のカルボン酸型有機錫化合物、上記にあげたカルボン酸型有機錫化合物と上記にあげたアミン類との混合物。

【0033】

【化2】  $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)$

$_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO-C_8H_{17}-iso)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC$

$H_2CH_2OCOCH_2S)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC$

$C_4H_9OCOCH_2S)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO-C_8H_{17}-iso)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO-C$

$_8H_{17}-n)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO-C$

$OO-C_{12}H_{25}-n)_2$ 、

【0037】可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0038】添加剤としては、接着付与剤、粘着剤、顔料、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線禁止剤、滑剤、顔料、空気酸化硬化性化合物、光重合性化合物、光重合開始剤、該開始剤により重合しうる重合性単量体および発泡剤などを使用することができる。

【0039】特に該化合物を弾性接着剤として用いるケースでは接着性付与剤の添加が好ましい。このような接着性付与剤としてはシランカップリング剤として知られている、加水分解性基が結合した珪素原子を含有する化合物があげられる。加水分解性基は、取扱が簡単であるという点からアルコキシ基が好ましい。特に好ましくは、反応性が高いことからメトキシ基またはエトキシ基が好ましく、これらの基が1つの珪素原子に2個以上さらに好ましくは3個以上付いていることが好ましい。これらのシランカップリング剤は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

【0040】シランカップリング剤としてはメチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、等の官能基を有さないシラン化合物、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン等のビニルシラン類、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の（メタ）アクリルシラン類、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N$ - $\beta$ -（アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $N$ -

$\beta$ -（ $N$ -ビニルベンジルアミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプトシラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類； $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、 $N$ - $\beta$ -（ $N$ -カルボキシルメチルアミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのカルボキシシラン類などがあげられる。

【0041】また、2種以上のシランカップリング剤を用いた反応物を用いてもよい。かかる付加体の例としてはアミノ基含有シラン化合物とエポキシシラン化合物との反応物、アミノ基含有シラン化合物と（メタ）アクリルシラン化合物との反応物、エポキシシラン化合物とメルカプトシラン化合物の反応物、メルカプトシラン化合物同士の反応物などがあげられる。これらの反応物は当該シラン化合物を混合し室温ないしは180℃の温度範囲で1から8時間攪拌することによって容易に得ることができる。

【0042】好ましいシランカップリング剤はメチルトリメトキシシラン、メチルオルトシリケート、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランと $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランとの反応物、 $N$ -（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランと $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応物、 $N$ -（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランと $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応物などがある。アミノ基およびメルカプト基を有するシランカップリング剤はエポキシ樹脂の硬化剤ともなり得るため特に好ましい。

【0043】加水分解性珪素基を有するポリエーテル重合体およびエポキシ樹脂とこれらの各種添加剤との調整方法には特に限定はなく、たとえば配合混合物を、ミキサーやローラーやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させて混合したりするなどの通常の方法が採用され得る。またこれらの成分を適当に組み合わせることにより、1液型や2液型の配合物をつくって使用することもできる。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。最初に、使用したポリマーの合成例を示す。

【0045】（合成例1）グリセリンを開始剤として珪

鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量20000のポリオキシプロピレントリオールを得た。このものにアルカリ存在下でアリルクロリドと反応させ末端水酸基をアリル基に変換した。ついで得られた末端アリル基含有ポリオキシプロピレンにメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させてアリル基をメチルジメトキシシリルに変換し、末端の82%がシリル化されたポリマーAを得た。

【0046】(合成例2) ジエチレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量17000のポリオキシプロピレンジオールを得た。このものにアルカリ存在下でアリルクロリドと反応させ末端水酸基をアリル基に変換した。ついで得られた末端アリル基含有ポリオキシプロピレンにメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させてアリル基をメチルジメトキシシリルに変換し、末端の79%がシリル化されたポリマーBを得た。

【0047】(合成例3) メチルジメトキシシランの反応量を下げた以外は、合成例2とまったく同様の反応を行い、末端の50%がシリル化されたポリマーCを得た。

【0048】(合成例4) ジエチレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量10000のポリオキシプロピレンジオールを得た。このものにアルカリ存在下でアリルクロリドと反応させ末端水酸基をアリル基に変換した。ついで得られた末端アリル基含有ポリオキシプロピレンにメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させてアリル基をメチルジメトキシシリルに変換し、末端の85%がシリル化されたポリマーDを得た。

【0049】(合成例5) ジエチレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量4000のポリオキシプロピレンジオールを得た。このものにアルカリ存在下でアリルクロリドと反応させ末端水酸基をアリル基に変換した。ついで得られた末端アリル基含有ポリオキシプロピレンにメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させてアリル基をメチルジメトキシシリルに変換し、末端の78%がシリル化されたポリマーEを得た。

【0050】(合成例6) 分子量2000のポリテトラメチレンオキシドを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量4000のポリオキシプロピレンジオールを得た。このものにアルカリ存在下でアリルクロリドと反応させ末端水酸基をアリル基に変換した。ついで得られた末端アリル基含有ポリオキシプロピレンにメチル

ジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させてアリル基をメチルジメトキシシリルに変換し、末端の83%がシリル化されたポリマーFを得た。

【0051】(合成例7) ペンタエリスリトールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量20000のポリオキシプロピレンペンタオールを得た。このものにアルカリ存在下でアリルクロリドと反応させ末端水酸基をアリル基に変換した。ついで得られた末端アリル基含有ポリオキシプロピレンにメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させてアリル基をメチルジメトキシシリルに変換し、末端の60%がシリル化されたポリマーGを得た。

【0052】(合成例8) ペンタエリスリトールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量17000のポリオキシプロピレンペンタオールを得た。このものにアルカリ存在下でアリルクロリドと反応させ末端水酸基をアリル基に変換した。ついで得られた末端アリル基含有ポリオキシプロピレンにメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させてアリル基をメチルジメトキシシリルに変換し、末端の60%がシリル化されたポリマーHを得た。

【0053】(合成例9) ペンタエリスリトールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量10000のポリオキシプロピレンペンタオールを得た。このものにアルカリ存在下でアリルクロリドと反応させ末端水酸基をアリル基に変換した。ついで得られた末端アリル基含有ポリオキシプロピレンと、にメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させてアリル基をメチルジメトキシシリルに変換し、末端の49%がシリル化されたポリマーIを得た。

【0054】(合成例10) ペンタエリスリトールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量8000のポリオキシプロピレンペンタオールを得た。このものにアルカリ存在下でアリルクロリドと反応させ末端水酸基のうち20%をアリル基に変換した。ついで得られた末端アリル基含有ポリオキシプロピレンと、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{NCO}$ なる化合物を反応させ、アリル化ポリオキシプロピレン中の残存水酸基末端の98%以上がシリル化されたポリマーJを得た。

【0055】[実施例1~8、比較例1~7] 合成例1~10で得られたポリマーおよびエポキシ化合物(エポコート828、ユニシ(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)を表1~表3に示す組成で混合した。また使用したポリエーテル重合体の平均分子量を表1~表3に示した。

【0056】一方、得られた組成物の粘度(単位: ポイ

ズ)を25℃でBH型粘度計(6号ローター使用)で測定した。結果を表1～表3に示す。

【0057】さらにこれらの組成物100部に対し、2, 4, 6-トリスー(ジメチルアミノメチル)フェノール3.3部、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン1部、イルガノックス1010 0.5部、#918(三共有機合成(株)製有機錫化合物)1部、水0.3部を加え、プラネタリーミキサーを用いてよく混練した。

【0058】得られたこれらの組成物をJIS K6810に基づき100×25×2mmのアルミ片を貼あわせ試験サンプルを作成した。

【0059】このものを20℃で1週間、さらに50℃で1週間硬化養生させ、剪断引張試験(引張速度50mm/min)によって評価した。また硬化養生後のサン\*

\* プル片を50℃の温水中で2週間放置し、耐水試験後の剪断引張試験を行った。結果を表1～表3に示す(単位: kg/cm<sup>2</sup>)。

【0060】実施例1、2と比較例1、実施例3と比較例2、実施例4と比較例3、実施例5と比較例4、実施例6と比較例5、実施例7と比較例6および実施例8と比較例7はそれぞれ同程度の平均分子量を有するポリエーテル重合体を用いた組成物の例である。いずれのケースにおいても4官能性ポリエーテル重合体の末端加水分解性シリル体を含む実施例の組成物は比較例の組成物と比べ、粘度が低く優れた作業性を有している。また初期剪断引張強度、耐水後の保持率ともに実施例の組成物は比較例の組成物よりも良好であることがわかる。

【0061】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例2
ポリマーA	100		200		
ポリマーB				100	200
ポリマーG	100	200		100	
ポリマーH					
ポリエーテル重合体の平均分子量	20000	20000	20000	17000	17000
エポキシ化合物	100	100	100	100	100
粘度	147	130	160	139	163
剪断引張強度					
[初期]	53	47	37	46	24
[耐水後]	41	31	19	32	12

【0062】

【表2】

	実施例 4	比較例 3	実施例 5	比較例 4	実施例 6
ポリマー C	100	100			
ポリマー D		100	100	200	
ポリマー E					100
ポリマー G					100
ポリマー I	100		100		
ポリエーテル重合体 の平均分子量	10500	7000	4000	12500	10500
エポキシ化合物	100	100	77	110	98
粘度	104	155	139	163	104
剪断引張強度 [初期]	62	45	69	64	48
[耐水後]	43	23	48	34	39

【0063】

【表 3】

	比較例 5	実施例 7	比較例 6	実施例 8	比較例 7
ポリマー B				100	100
ポリマー C	100				
ポリマー E	100				
ポリマー F		100	200		100
ポリマー I		100			
ポリマー J				100	
ポリエーテル重合体 の平均分子量	13500	13500	10000	10000	12000
エポキシ化合物	100	100	100	100	100
粘度	125	144	230	112	114
剪断引張強度 [初期]	25	94	91	69	48
[耐水後]	14	73	73	45	27

【0064】

\* つ基材との密着性および耐水性に優れた弾性接着剤用と

【発明の効果】 本発明により低粘度で作業性に優れ、か\*

して有用な室温硬化性組成物を提供することができる。